

Beobachtung der allotropen Umwandlung des Kobalts mit dem Feldelektronenmikroskop

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität
zu München



vorgelegt von
Claus Schüler
aus Leipzig

Januar 1957

Berichterstatter: Professor Dr. Walther Gerlach

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Juli 1957

Feldelektronenmikroskopische Beobachtung der allotropen Umwandlung von Kobalt

Von Otto Buhl und Claus Schüler in München

(Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität München)

Versuchsdurchführung — Messungen mit Gleichspannung und im Impulsfeld — Besprechung der Versuchsergebnisse

Nachdem die allotrope Umwandlung von Titan von E. G. Brock¹⁾ mit Hilfe des Feldelektronenmikroskops beobachtet werden konnte, erschien es naheliegend, diese Methode auch auf andere Metalle, die Phasenumwandlungen zeigen, auszudehnen. Eine Untersuchung an Kobalt dürfte vor allem deswegen von Interesse sein, da hier der Umwandlungsmechanismus auf Grund von experimentellen²⁾ und theoretischen^{3) bis 6)} Arbeiten weitgehend geklärt ist. Danach findet an makroskopisch einkristallinem Kobalt beim Überschreiten der Umwandlungstemperatur ein Umklappen aus der hexagonalen α -Phase in die kubisch flächenzentrierte β -Phase statt, ausgehend von der dichtest gepackten Basisebene (0001) des hexagonalen Gitters als Habitusebene, welche in die ebenfalls dichtest gepackte kubische Oktaederebene (111) übergeht.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit dem Ziel unternommen, durch feldelektronenmikroskopische Vergrößerung eines kleinen Spitzenkristalls die Umwandlung bzw. eventuelle Übergangsstadien direkt sichtbar zu machen und zu prüfen, inwieweit bei der durch die Untersuchungsmethode gegebenen mikroskopischen Kleinheit des Objekts Modifikationen gegenüber dem makroskopischen Verhalten auftreten. Dabei hat die Methode den Vorteil, daß bei Objektdimensionen von 1μ und darunter von vornherein ein Einkristall vorliegt.

Versuchsdurchführung

Die Beobachtung mit dem Feldelektronenmikroskop erfolgte in der Weise, daß ein elektrolytisch abgeätzter Kobaltdraht als Spitzenkathode benutzt wurde. Zur Spitzenherstellung wurde zunächst ein kurzes Stück Kobaltdraht⁷⁾ nach vorheriger Glühung

im Vakuum an einen Wolframbügel angeschweißt. Einwandfreie Spitzen erhielt man mit Wechselspannung von 5 bis 8 V und einem Elektrolyten aus 50 % HCl und 50 % Äthanol. Dabei wurde entweder das vordere Drahtende direkt eingetaucht oder die von F. W. Niemeck und D. Rupp⁸⁾ angegebene Lamellenmethode benutzt.



Bild 1. Hexagonale Struktur von Kobalt nach einmaligem Glühen bei 800° (1 Min.)

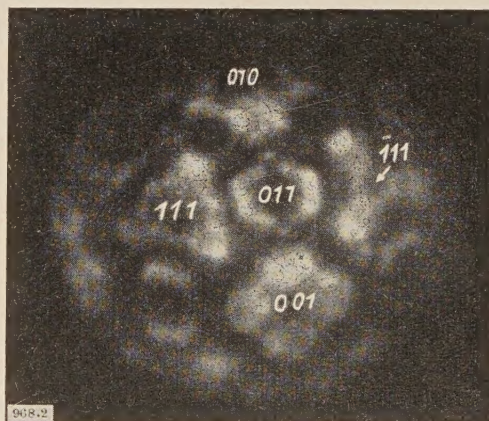


Bild 2. Kubische Struktur von Kobalt nach mehrmaligem Glühen bei 1150° (1 Min.)

- ¹⁾ E. G. Brock, Phys. Rev. **100** (1955) 1619.
- ²⁾ G. Wassermann, Metallwirtsch. **11** (1932) 61.
- ³⁾ U. Dehlinger, Metallwirtsch. **11** (1932) 223.
- ⁴⁾ A. Seeger, Z. Metallkde. **44** (1953) 247.
- ⁵⁾ A. Seeger, Z. Metallkde. **47** (1956) 653.
- ⁶⁾ A. Seeger, Z. Naturforsch. **9a** (1954) 356; Hb. Phys. VII/1 (1955) 383.
- ⁷⁾ Der Kobaltdraht wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. A. Lorenz von der Fa. W. C. Heraeus, Hanau, zur Verfügung gestellt.
- ⁸⁾ F. W. Niemeck und D. Rupp, Z. angew. Phys. **6** (1954) 1.
- ⁹⁾ E. W. Müller, Erg. exakt. Naturwiss. **XXVII** (1953) 290.
- ¹⁰⁾ R. H. Good und E. W. Müller, Hb. Phys. **XXI** (1956) 176.
- ¹¹⁾ D. Alpert, J. Appl. Phys. **24** (1953) 860.

Die so präparierten Kathoden wurden in eine Feldemissionsröhre nach E. W. Müller^{9) 10)} eingeschmolzen und an eine Vakuumapparatur angeschlossen. Unter Verwendung des von D. Alpert¹¹⁾ entwickelten Ionisationsmanometers konnten nach mehrstündigem Ausheizen der Apparatur auf 500° Drucke unter 10^{-9} Torr erreicht werden. Vor Anlegen des

Feldes wurde die Spitze durch Heizen des Wolfram-bügels einige Minuten auf 800° gegläht, damit durch Oberflächenwanderung der Spitzenatome das vordere Ende angenäherte „Temperform“ annahm, das ist eine von Flächen niedriger Indizierung angeschnittene Kugelkalotte. Als Spannungsquelle diente eine bis 10 kV regelbare Gleichspannungsanlage bzw. eine Impulsspannungsquelle.

sem Zusammenhang verdient eine Beobachtung erwähnt zu werden: Bei langsamem Durchgang durch den Umwandlungspunkt wird die Spitze nach Feldanlegen sofort zerstört. Offenbar findet dabei eine unvollständige Umwandlung statt (Korngrößeneinfluß nach A. Seeger⁵⁾). Das Nebeneinander von α - und β -Bereichen bedingt innere Spannungen, denen der Kristall unter dem Einfluß der zusätzlichen Feld-

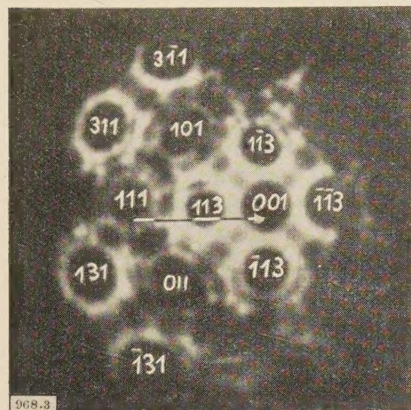


Bild 3. Kubische Struktur nach einmaligem Glühen bei 1150°

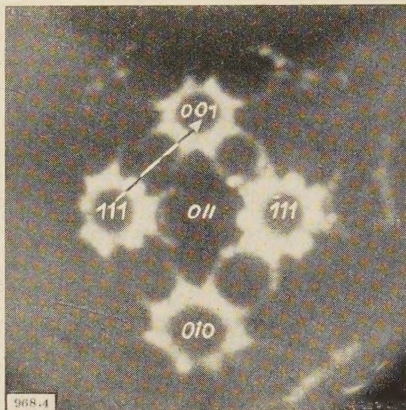


Bild 4. Kubische Struktur (gegenüber Bild 3 um 60° um $[111]$ gedreht), nach zwei weiteren Glühungen bei 1150°

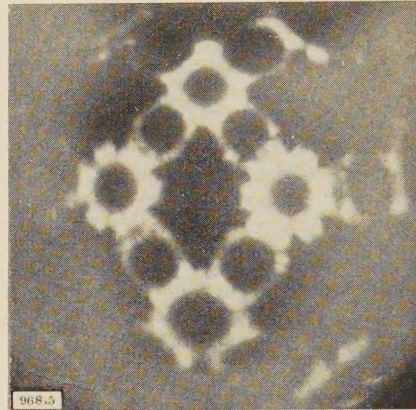


Bild 5. Kubische Struktur, gegenüber Bild 4 nach 2 weiteren Glühungen bei 1150°

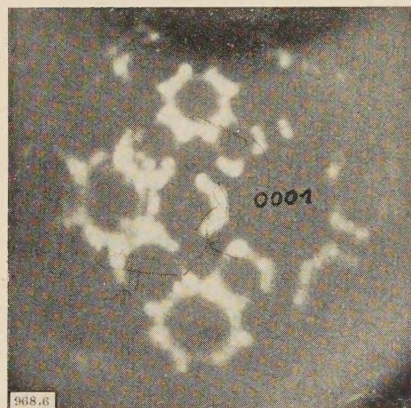


Bild 6 (links außen). β - α -Umwandlung, ausgehend von den (111) -Flächen, nach nochmaliger Glühung bei 1150°

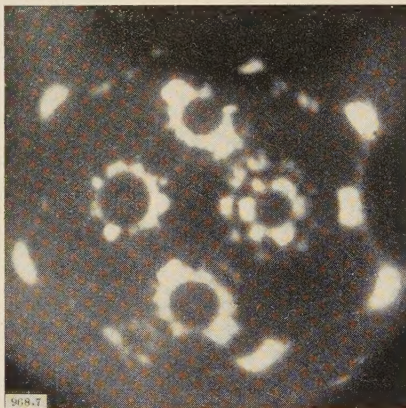


Bild 7 (links). Rückbildung der kubischen Phase nach nochmaliger Glühung bei 1150°

Versuchsergebnisse

Für die Beobachtung einwandfreier Emissionsbilder war folgender Gesichtspunkt zu beachten: Die Feldemission von Kobalt läßt sich wie diejenige aller Metalle mit einem Schmelzpunkt unter 2000° nicht bei höherer Temperatur beobachten, da wegen der dann einsetzenden Oberflächenwanderung unter dem Einfluß eines hohen Gleichfeldes von 3 bis $8 \cdot 10^7$ V/cm nach M. Drechsler¹²⁾ ein „Feldaufbau“ unter Ausbildung scharfer Kanten eintritt, der zu einer frühzeitigen Zerstörung der Spitze („Feldverdampfung“) führt. Infolgedessen kann die Beobachtung nur bei Zimmertemperatur stattfinden.

Bild 1 zeigt ein auf diese Weise erhaltenes Bild einer Kobaltspitze bei 5 kV Gleichspannung. Man sieht die sechszählige Struktur der hexagonalen α -Phase mit der Normalen der Basisebene (0001) parallel zur Drahtachse. Indessen war eine derartige Konfiguration sehr selten zu beobachten. Sehr viel häufiger zeigte sich eine kubische Struktur als Abschreckungszustand der Hochtemperaturphase. In die-

kraft nicht mehr gewachsen ist. Zur Erzielung stabiler Emissionsbilder ist daher schnelles Abkühlen erforderlich. Ferner ergab sich, daß auch auf Zimmertemperatur abgeschreckte Spitzen gegenüber Gleichfeldbelastung häufig instabil waren. Dies ist offenbar ebenfalls auf einen Spannungseinfluß bei noch nicht in die Gleichgewichtsform übergegangenen Kristallen zurückzuführen. Daher wurden im weiteren Verlauf die Beobachtungen im gepulsten Feld vorgenommen.

Eine dafür entwickelte Anlage lieferte angenähert rechteckige Spannungsimpulse von 0 bis 20 kV Spitzenhöhe und 1μ Sek. Dauer bei einer Folgefrequenz von etwa 50 Hz. In der Tat konnte durch diese Methode die Lebensdauer der Spitzen, besonders während ihrer Formierung, wesentlich heraufgesetzt werden. Ein Emissionsbild, wie es nach mehrmaligem Glühen der Spitze auf 1150° (Dauer der Glühung jeweils 1 Min.) erhalten wird, zeigt Bild 2. Auf ihm ist deutlich die kubische Struktur der β -Phase zu erkennen. Die einzelnen Flächen treten als dunkle Flächenpole in Erscheinung, abgegrenzt gegen ihre

¹²⁾ M. Drechsler, Z. Metallkde. 47 (1956) 305.

Umgebung durch helle Kanten, welche offenbar durch an die Ränder abgewanderte Atome von Verunreinigungen¹³⁾ gebildet werden.

Die β - α -Umwandlung, und zwar in zwei verschiedenen Abläufen, ist in der Folge der Bilder 3 bis 6 zu erkennen. In Bild 3 und 4 ist die Verbindungslinie (111) — (100) durch einen Pfeil hervorgehoben. Beide Bilder zeigen kubische Struktur, jedoch erscheint Bild 4, erhalten nach zweimaliger Wiederholung der Glühung auf 1150°, gegenüber Bild 3 um 60° um [111] als Achse gedreht. (Der dunkle Fleck am oberen Bildrand, ein Fehler im Leuchtschirm kann als Orientierung dienen.) Nach G. Wassermann²⁾ läßt sich dieser Vorgang als eine doppelte Schiebung der Kobaltatome in der (110)-Ebene erklären. Falls nämlich bei zwei aufeinanderfolgenden Umwandlungen die Richtung der Schiebungen nicht gegensinnig erfolgt, sondern gleichsinnig fortgesetzt wird, so entsteht aus dem ursprünglichen kubischen Kristall ein neuer, der wegen der Dreizähligkeit von [111] gegenüber jenem um 60° gedreht ist. Der Übergang von Bild 3 zu Bild 4 liefert einen instruktiven Beweis für diese Vermutung und damit dafür, daß die hexagonale α -Phase als Zwischenstadium durchlaufen wurde. Bild 5, erzielt nach zwei weiteren Glühungen, erbringt, abgesehen von einer schärferen Kontrastierung der Flächen, keine Änderung gegenüber Bild 4. Dagegen setzt nach nochmaliger Wiederholung der Glühung eine von den (111)-Flächen ausgehende β - α -Umwandlung ein, erkennbar an der sechszähligen Symmetrie um die (111)-Flächen, welche die Rolle der Habitusebenen spielen. Da die Umwandlung von beiden im Bild sichtbaren (111)-Flächen ausgeht, kann sie natürlich nicht den ganzen Spitzenkristall erfassen. Es ist daher wahrscheinlich, und dies zeigt in der Tat Bild 7, daß eine Fortsetzung der Glühbehandlung zum Abbau der Grenzflächenspannungen im hexagonalen „Doppelkristall“ und damit zur Rückbildung der kubischen β -Phase führt.

Die hier beobachtete Umwandlung nach wiederholter Glühung auf 1150° steht im Einklang mit den Feststellungen von S. B. Hendricks, M. E. Jefferson und J. F. Shultz¹⁴⁾ sowie von H. Masumoto¹⁵⁾, wonach an Kobaltpulver eine β - α -

Umwandlung nur nach vorgehender Glühbehandlung auf 1015 bzw. 1150° erzielt werden konnte. Die Deutung der Umwandlung durch G. Wassermann²⁾ als Folge einer Rekristallisation dürfte nach unseren Untersuchungen nicht zutreffend sein, vielmehr nähern wir uns der von S. B. Hendricks, M. E. Jefferson und J. F. Shultz¹⁴⁾ vertretenen Auffassung, wonach die Umwandlung sich bei Glühtemperatur vollzieht. Allerdings ist hier die α -Phase thermodynamisch instabil. Wenn sie überhaupt thermisch aktiviert werden kann, darf der Unterschied in der freien Energie beider Phasen bei hohen Temperaturen nur gering, d. h. von der Größenordnung $RT \approx 2000$ cal/Mol sein.

Zusammenfassung

Elektrolytisch polierte Kobaltspitzen sind nach Ausheizung und kurzer Glühbehandlung bei 1150° als Kathoden in einem mit Gleichfeld betriebenen Feldelektronenmikroskop im allgemeinen ziemlich instabil, wohl infolge von Spannungen, die bei der Abkühlung zwischen verschiedenphasigen Bereichen entstehen. Daher wurden die meisten Beobachtungen im Impulsfeld mit annähernd rechteckigen Impulsen von 1 μ Sek. Dauer und einer Folgefrequenz von etwa 50 Hz durchgeführt. Das Feldemissionsbild einer geglühten Spitze ergibt meist die Struktur der kubischen β -Phase, welche im Gleichgewicht oberhalb 417° beständig ist. Es handelt sich also um einen auf Zimmertemperatur unterkühlten, offenbar wegen Keimbildungsschwierigkeiten stabilen Zustand. Dieser Zustand bleibt auch bei mehrfacher Glühung bei 1150° erhalten, bzw. es tritt ein Umschlag in einen ebenfalls kubischen Zustand ein, welcher aus dem ursprünglichen durch eine Drehung um die [111]-Achse um 60° hervorgeht. Dabei muß nach den Vorstellungen über den Umklappmechanismus die hexagonale α -Phase durchlaufen werden. Erst bei sehr häufiger Wiederholung der Glühung tritt die α -Phase im Emissionsbild in Erscheinung, wobei die Umwandlung von den kubischen Habitusebenen (111) ausgeht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Mittel zum Bau der Apparaturen. Herr Glasbläsermeister Rötzer hat durch seine Geschicklichkeit bei der Herstellung der Feldemissionsröhren viel zum Gelingen der Arbeit beigetragen, wofür wir ihm ebenfalls unseren Dank sagen. Der eine Verfasser, C. Schüler, ist der Firma Zeiss, Oberkochen, für die Beihilfe, durch die ihm die Teilnahme an der Arbeit ermöglicht wurde, zu großem Dank verpflichtet.

Summary

The β - α -phase-transition of cobalt is investigated in a pulse-field driven field electron microscope. The results are discussed.

¹³⁾ Eine spektralanalytische Untersuchung der Probe (in dankenswerter Weise von Herrn von Oer ausgeführt) erbrachte als Verunreinigung einen Gehalt von etwa 0,5 bis 1% Mg. Der Anteil von Nickel und Eisen liegt unter 0,1%. Dazu kommt als Verunreinigung noch eventuell chemisch adsorbierter Sauerstoff, zu dessen Desorption Temperaturen weit über dem Schmelzpunkt des Kobalts notwendig wären.

¹⁴⁾ S. B. Hendricks, M. E. Jefferson und J. F. Shultz, Z. Krist. 73 (1930) 376.

¹⁵⁾ H. Masumoto, Sci. Rep. Tohoku Univ. 15 (1926) 449.

Lebenslauf.

Ich, Claus Christian Schüler, wurde geboren am 21. Juli 1927 in Leipzig als Sohn des Kaufmanns Friedrich Schüler und seiner Ehefrau Marianne, geb. Moeller.

Von Ostern 1933 ab ging ich in die 28. Volksschule in Leipzig, ab Ostern 1937 trat ich in die Herderschule (Oberrealschule) über. Meine Einberufung als Luftwaffenhelfer unterbrach im August 1943 die Schulausbildung. Später wurde ich zum Arbeitsdienst und weiter zur Kriegsmarine eingezogen. Bei Beendigung des Krieges geriet ich in Kriegsgefangenschaft und wurde im August 1945 entlassen.

Kurze Zeit arbeitete ich dann als Landarbeiter in Niederbayern, konnte mich später aber einem Abiturskursus meiner früheren Schule in Leipzig anschließen und erhielt dort im Juli 1946 das Reifezeugnis.

Anschließend war ich zunächst als Rundfunkmechaniker tätig, später leistete ich den vorgeschriebenen Aufbaudienst an der Universität München ab.

Im S. S. 1948 wurde ich dort zum Studium zugelassen und wählte Physik als Hauptfach. Mein Studium mußte ich aus finanziellen Gründen mehrfach unterbrechen und konnte deshalb erst im Jahre 1953 mein Diplom-Vorexamen ablegen (Note 2). Im Laufe des folgenden Jahres wurde das Thema zu vorgelegter Arbeit erteilt, die ich im Herbst 1956 abschließen konnte.

Während der letzten zwei Jahre hat mich die Firma Carl Zeiss, Optische Werke, Oberkochen, mit einem Stipendium unterstützt.

Seit Oktober 1956 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Physikalischen Institut der Bergakademie Clausthal tätig.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547414_0051

